

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月8日 (08.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/037985 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 63/00, (HARAGUCHI, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒263-0001 千葉県千葉市 稲毛区長沼原町317-1-4-901 Chiba (JP). 王林明 (OHBAYASHI, Akira) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県佐倉市 大崎台2-10-9-205 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11395
- (22) 国際出願日: 2002年10月31日 (31.10.2002) (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区 高田馬場三丁目2番3号 O R ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2001-334477 2001年10月31日 (31.10.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人川村理化学研究所 (KAWAMURA INSTITUTE OF CHEMICAL RESEARCH) [JP/JP]; 〒285-0078 千葉県佐倉市 坂戸631 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 原口 和敏
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: The invention relates to (1) a curable epoxy resin composition comprising (A) an amine-modified epoxy resin of a nongel state which is obtained by reacting an epoxy resin with a polyamine and (B) boric acid and/or a boric ester, (2) a powder of the curable epoxy resin composition and a process for its production, and (3) a process for production of heat-resistant laminated sheets by using the curable epoxy resin composition. The invention provides (1) a curable epoxy resin composition capable of giving a cured article having a high glass transition temperature and excellent mechanical properties, (2) a powdery curable epoxy resin composition having a high glass transition temperature, excellent mechanical properties and excellent storage stability and a process for its production, and (3) heat-resistant laminated sheets made by using the resin compositions and having excellent heat resistance and mechanical properties.

[続葉有]

WO 03/037985 A1



(57) 要約:

本発明は、１）（Ａ）エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と（Ｂ）ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも１種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物、２）粉末状の該硬化性エポキシ樹脂組成物及びその製造方法、３）該硬化性エポキシ樹脂組成物を用いた耐熱性積層シートの製造方法に関する。

本発明は、１）高いガラス転移温度、優れた力学的物性を有する硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物、２）高いガラス転移温度、優れた力学的物性、優れた貯蔵安定性を有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物及びその製造方法、３）優れた耐熱性、優れた力学的物性を有する、硬化性エポキシ樹脂組成物を用いた耐熱性積層シートを提供する。

明 細 書

硬化性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法

5 技術分野

本発明は硬化性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法に関する。

背景技術

エポキシ樹脂は、その高い反応性と優れた樹脂特性から、積層板、封止材料、
10 塗料、防食プライマー、接着材料、成形材料及び土木材料などの広い分野で用い
られている。近年、電子機器の高周波数化に伴う発熱や鉛フリーはんだ対応など
の問題から、積層板、接着剤、塗料、バインダーなどに用いる材料として、高い
ガラス転移温度を有する耐熱性硬化物の得られる硬化性エポキシ樹脂組成物の開
発が求められている。

15 エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を改良する代表的方法として、エポキシ樹脂とア
ミン系硬化剤の混合系の中にホウ素化合物を添加する方法が知られている（特開
平5-59261号公報）。しかし、このようにエポキシ樹脂とアミン系硬化剤
の混合系に単にホウ素化合物を添加するだけでは、得られる硬化物のガラス転移
温度は余り向上せず、硬化物の耐熱性は不十分である。また、ホウ素化合物の凝
20 集物が不均一に分散することから硬化物は脆くなる。

また、エポキシ樹脂にポリアミンを反応させて得られるゲル硬化物を機械的に
粉砕処理して超微粒子粉末とし、この超微粒子粉末の表面をホウ酸エステルでコー
ーティング処理することにより潜在性硬化剤を製造し、この潜在性硬化剤をエポ
キシ樹脂の中に添加することにより硬化性エポキシ樹脂組成物の保存安定性を改
25 良する方法が知られている（特開平6-73156号公報）。しかしながら、こ
の潜在性硬化剤は超微粒子状粉末であっても、本質的にゲル硬化物であるため、
エポキシ樹脂に均一に相溶し得ない。更に、粉体の表面にコーティングされたホ
ウ酸エステルがエポキシ樹脂の硬化時に顕著に凝集する。このことから、エポキ
シ樹脂の硬化性能が低下し、その結果、得られる硬化物のガラス転移温度は余り

向上せず、硬化物の耐熱性は不十分である。また、ホウ酸エステルの顕著な凝集により硬化物は脆くなる。

発明の開示

- 5 本発明の目的は、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、高いガラス転移温度を有すると共に、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

- 10 本発明の他の目的は、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物が得られるだけでなく、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する硬化物が得られ、更に優れた貯蔵安定性を有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

- 15 本発明の他の目的は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を応用した耐熱性と力学物性に優れる配線基板用銅張り積層板等の積層板を提供することにある。

- 20 本発明者らは、上記の目的を達成すべく研究した結果、以下に述べる新しい技術的知見を見出した。即ち、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種との混合系は、容易に均一な混合系になることができる。しかも、この混合系においては、上記(B)成分の含有量を増やしても、(A)成分中に(B)成分が均一に相溶又は分散するため、エポキシ樹脂組成物の硬化時に(B)成分が凝集することなく、(A)、(B)両成分が均一に反応し、その結果得られる硬化物は、極めて高いガラス転移点と優れた耐熱性を獲得することができるだけでなく、優れた引っ張り強度や弾性率などの力学的物性をも獲得することができる。
- 25

本発明は、上記の技術的知見に基づいてなされたものであり、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を含有することを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種が (C) 有機溶剤に均一に溶解した溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することを特徴とする粉末状の硬化性エポキシ樹脂の製造方法を提供する。

更に、本発明は、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を反応させることにより硬化させることを特徴とする成形された硬化物の製造方法を提供する。

更に、本発明は、耐熱性基材シートの表面上に、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記 (A) アミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも 1 種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることを特徴とする耐熱性積層シートの製造方法を提供する。

20

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 及び比較例 1 で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ と温度との関係を示す図である。

図 2 は、実施例 12 で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ と温度との関係を示す図である。

25

発明を実施するための最良の形態

[アミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるエポキシ樹脂]

本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるエポキシ樹脂とし

ては、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有する慣用のエポキシ樹脂を特別な限定なく使用できる。例えば、次に掲げる各種のエポキシ樹脂を単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

(1) フェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂：

- 5 ビスフェノールーA、ビスフェノールーF、テトラプロモビスフェノールーA、テトラフェニロールエタン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

(2) アルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂：

- 10 (a) ビスフェノールーA、ビスフェノールーF、テトラプロモビスフェノールーA、テトラフェニロールエタン等のフェノール化合物とアルキレンオキサイドとの付加反応により得られるポリオール、又は水添ビスフェノールAなどのポリオールと、(b) エピクロルヒドリンとの反応により得られるアルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

- 15 (3) グリシジルエステル型エポキシ樹脂：

ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のジグリシジルエステル型エポキシ樹脂。

(4) グリシジルアミン型エポキシ樹脂：

- 20 1, 3-ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂。

(5) 混合型エポキシ樹脂：

- 25 アミノフェノール又はオキシ安息香酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂；シクロペタジエンやジシクロペンタジエン骨格を有する脂環式型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂等の混合型エポキシ樹脂。

硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物が充分高いガラス転移温度と優れた耐熱性を獲得する為には、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は好ましくは100～2000、より好ましくは130～1000、特に好ましくは150～800である。

[アミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるポリアミン]

本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるポリアミンは、エポキシ樹脂用アミン系硬化剤に限定されるものではなく、広い範囲のポリアミンを用いることができるが、一般にエポキシ樹脂用硬化剤として慣用されているポリアミンが使用しやすい。例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、5 テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン又はメタンジアミンなどの脂肪族ポリアミン；テトラエチレンペンタミンを脂肪酸や安息香酸で変性した脂肪族ポリアミン；フェニレンジアミン、10 メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの芳香族アミン；ジシアンジアミド、シリコン系アミン、ポリメチレンアミン等が使用できる。なかでも、脂肪族ポリアミンがエポキシ樹脂変性の容易さからより好ましく用いられる。

15 アミン変性エポキシ樹脂の製造時におけるエポキシ樹脂とポリアミンの使用量の割合は、硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を効果的に高める観点から、エポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するポリアミンの活性水素原子当量数の比率(X)で10～100%が好ましく、20～80%がより好ましく、30～70%が特に好ましい。

20 本発明で使用するホウ酸としては、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸およびこれらの混合物が挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、例えば、一般式(1)で表される加水分解性のホウ素アルコキシド又はその部分加水分解物や、ホウ酸エステル、ホウ酸トリクレジル、ボロキシシ、ホウ酸無水物が挙げられ、なかでも一般式(1)で表されるホウ酸エステルや該ホウ酸エステルの部分加水分解物や部分重縮合物が好ましい。

25

一般式(1)



(式中、nは1～3までの整数、Rは C_mH_{2m+1} のアルキル基であり、mは1～

10の整数を表す)

5 なお、前記の部分重縮合物は、一般式(1)で表されるホウ酸エステル、水、溶媒、及び必要により酸又は塩基触媒を混合攪拌する方法によって得ることができる。

10 ホウ酸エステルの具体例としては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリステアシル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリキシリル、ホウ酸トリベンジル等が挙げられる。これらのホウ酸及びホウ酸エステルは、単独又は2種以上組合せて使用できる。

15 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に用いるホウ酸及び／またはホウ酸エステルの量は、硬化性エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度を高めるために極めて重要である。本発明においては、ホウ酸及び／またはホウ酸エステルの含有量は、 B_2O_3 に換算した値で表す。 B_2O_3 換算の一例を挙げると、例えば $B(OH)_3$ 100 gは B_2O_3 換算で56.3 gであり、 $B(OC_2H_5)_3$ 100 gは B_2O_3 換算で23.9 gである。

20 硬化性エポキシ樹脂組成物中のアミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルの B_2O_3 に換算した合計質量に対するホウ素の含有率(Y)は、 B_2O_3 換算値で、一般的には2～30質量%、好ましくは3～25質量%、より好ましくは3～20質量%、特に好ましくは5～15質量%である。ホウ素の含有量をこれらの範囲内に調整することにより硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を十分に高めることができる。また得られる硬化物に高い透明性を与える観点からは、ホウ素の含有量は2～20質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましい。ホウ素の含有量が30質量%を越えると、得られる硬化物が不均一になり、脆くなりやすい。

25 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するポリアミンの活性水素原子当量数の比率(X)の変化に応じて、アミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルの合計質量に対するホウ素の含有率(Y)の最適値が異なる。好ましい(X)と(Y)の関係を次に掲げる。

すなわち、(X) が 40%未満である場合は、(Y) が 2～30質量%であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましい。また、(X) が 40～70%である場合は、(Y) が 2～25質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがより好ましい。また、(X) が 70%を超える場合は、
5 (Y) が 2～20質量%であることが好ましく、2～15質量%であることがより好ましい。

更に本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、(X) が、好ましくは 10～100%、より好ましくは 20～80%、特に好ましくは 30～70%の範囲内にあり、(Y) が、好ましくは 3～25質量%、より好ましくは 3～20質量%、特に好ましくは 5～15質量%の範囲内にあり、且つ (X) 及び (Y) が
10 次式 (1) 及び (2) の関係を満足する範囲で、特に優れた保存安定性を達成することができる。

(式 1)

$$15 \quad (X/2 + Y) \leq H$$

(式 2)

$$(X/20 + Y) \geq L$$

式中、Hは45、Lは5であり、より好ましくはHは43、Lは7である。

20

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、有機溶剤中でエポキシ樹脂とポリアミンとを反応させてアミン変性エポキシ樹脂を製造し、次いで、得られるアミン変性エポキシ樹脂の有機溶剤溶液中にホウ酸及び／又はホウ酸エステルを均一に溶解させることにより製造できる。

25 有機溶剤としては、エポキシ樹脂やポリアミンおよびホウ酸またはホウ酸エステルを均一に溶解できる非反応性の有機溶剤であれば、特に制限なく用いることができる。これら有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの炭素数 1～6 程度の低級アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチ

ルエチルセルソルブなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。

ここで低級アルコールの好ましい具体例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールである。ホウ酸を使用する場合は、少なくとも一部に
5 低級アルコールを含む有機溶剤を使用することが、ホウ酸が均一に溶解した透明なエポキシ樹脂組成物の溶液を得るために特に有効である。

次に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物と粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法は、エポキシ樹脂とポリアミン
10 を有機溶剤中で部分的に反応させて非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂を得る第1工程と、得られたアミン変性エポキシ樹脂の有機溶剤溶液にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を均一に溶解する第2工程とを含む。

前記第1工程及び第2工程は、いずれも25℃～120℃の温度範囲でおこなうことができる。

15 第1工程の反応温度は、好ましくは30～100℃、より好ましくは35～90℃である。反応時間は一般的に0.05～40時間、より好ましくは0.1～30時間、特に好ましくは0.2～20時間である。

第2工程では、第1工程の反応溶液にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種をそのまま、もしくは予め有機溶剤に溶解させたものを攪拌しながら添加す
20 る。その際、ホウ酸エステルの場合は、必要に応じてホウ酸エステルの0.3～3倍モルの水を添加してもよい。得られた混合液をさらに攪拌することによってアミンアミン変性エポキシ樹脂中にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を均一に溶解させることにより溶液状態のエポキシ樹脂溶液を製造することができる。

25 第2工程における攪拌は、得られるエポキシ樹脂溶液が均一、透明になるまで行うことが好ましい。攪拌の際、穏やかに加熱すると均一で透明なワニス形態のエポキシ樹脂溶液を調製することが容易となる。攪拌の際の加熱温度は25～120℃、好ましくは30～100℃、より好ましくは30～90℃である。攪拌時間は一般的に0.05～30時間、より好ましくは0.1～20時間、特に好

ましくは0.2～10時間である。

第1工程および第2工程の攪拌温度がいずれも25℃未満では、特にホウ酸を用いた場合には、ホウ酸が溶解せず不透明なエポキシ樹脂溶液になったり、沈殿を生じたりする。またホウ酸エステルを用いた場合であっても、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を調製するための有機溶剤除去の際に、ホウ素化合物が凝集して相分離しやすい。特にホウ酸を用いる場合は、第1工程の反応温度を30℃～120℃で行うことが透明なエポキシ樹脂組成物溶液を得るために好ましい。一方、攪拌温度が120℃を超えると硬化性エポキシ樹脂組成物がゲル化しやすく実用的でない。

第1工程および第2工程における攪拌は特に激しい攪拌を必要としないが、ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種をアミン変性エポキシ樹脂中に均一に溶解させるために十分な攪拌を適宜調節しながら行うことが重要である。攪拌が十分でないと、特にホウ酸は溶解せずに不透明なエポキシ樹脂溶液になり易く、またホウ酸エステルは有機溶剤除去後にミクロンサイズ以上の大きさで凝集し、いずれも高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物が得られない。

上述の方法により製造される溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、金属、セラミック、耐熱性プラスチック等の基材に対する耐熱性塗料として利用できるほか、ガラス繊維の耐熱性含浸剤としても利用することができる。

本発明の溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物の応用例の一つとして、耐熱性基材シートの表面上に、この溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記(A)アミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることにより耐熱性積層シートを製造することができる。

耐熱性基材シートとしては、銅、アルミ、チタン、セラミックなどの無機質材料や、耐熱性のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの有機質材料や、ガラス繊維強化ポリエステルやガラス繊維強化エポキシ樹脂などの有機・無機複合材料などから選ばれる耐熱性材料からなるシートが挙げられる。

例えば、本発明の液状の硬化性エポキシ樹脂組成物を銅箔に塗装したものをガ

ラスクロス樹脂成形シートと重ねて、150℃、100MPaの条件で熱プレスすることにより、電子部品として有用な、銅貼積層板を作製することができる。

本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂は、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステル
5 エステルの少なくとも1種が (C) 有機溶剤に均一に溶解した前記の溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することにより製造できる。

溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物中の有機溶剤の除去は、熱風乾燥機、凍結乾燥機、真空乾燥機などを用いて慣用の方法で行うことができるが、溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物を大気雰囲気中、加熱ガス流通下もしくは減圧下に、
10 30～150℃の温度範囲で加熱して有機溶剤を除去することが好ましい。有機溶剤の除去温度は有機溶剤の種類のほか、用いるポリアミンの種類によっても好ましい範囲が異なるが、例えば、脂肪族ポリアミンの場合は40～120℃である。粉砕は公知慣用の方法で行うことができ、好ましくは平均粒径500μm以下に粉砕し、得られた粉末を減圧下に40～100℃の温度で更に乾燥させることが好ましい。
15

上述の方法により製造される粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより硬化させることにより耐熱性の硬化物を成形
20 することができる。加熱温度は、用いるエポキシ樹脂やポリアミンにより異なり、特に限定されないが、通常130～200℃である。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物よりもガラス転移温度が50℃～200℃高い硬化物を与え、ガラス転移温度が300℃を超える硬化物も得られる。
25

また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、高いガラス転移温度を有すると共に、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する。すなわち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、標点間サンプル長15mm、厚み0.35mm、引っ張り速度2mm、測定温度25℃での引っ張り試験

における引っ張り強度が、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度より、10MPa～20MPa高い特徴を有する。

5 また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り弾性率は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り弾性率より、300MPa～1000MPa大きい。また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物と比べて、同等の引っ張り破断伸びを有する。

10 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物と比べ、ガラス転移温度、引っ張り強度及び引っ張り弾性率のいずれもが20%～30%増加したものが得られる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸やホウ酸エステルを含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物と
15 ほぼ同等の透明性を有する硬化物を与える。

さらに本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、高電気抵抗、低誘電率及び低誘電正接などの優れた電氣的性質、樹脂表面平滑性、低熱膨張、難燃性などの性質を有する。

20 また、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度と優れた力学特性を有する硬化物を与える他に、優れた保存安定性を有し、製品の長期保存と移送流通に適する。すなわち、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は26℃で12ヶ月間保存しても、良好な加熱加工性を有し、粉末での長期の貯蔵および流通が可能である。

25 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の優れた特性を有し、電気・電子部材をはじめ、一般の成形材料、塗料または接着剤等の広い分野で好ましく用いられる。より具体的には優れた耐熱性や力学物性を有する成形材料や接着材料、優れた電気物性や耐熱性を有する積層板材料、及び優れた耐熱性や力学物性を有する繊維強化成形材料などの用途が例示される。

実施例

本発明を実施例によって更に具体的に説明する。尚、例中の部または％は特に断りの無い限り質量基準である。また、以下の実施例において、各測定は下記方法により行った。

5

<光透過率>

光透過率は日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて、厚さ100nmのフィルムの平行透過率を測定した。

10

<顕微鏡観察>

硬化物の顕微鏡観察は、硬化物の超薄切片を作製し、光学顕微鏡（キーエンス社製VH5910）、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製）又は透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-200CX）を用いて行った。

15

<動的粘弾性測定>

ガラス転移温度及び貯蔵弾性率（ E' ）は、固体動的粘弾性測定装置（セイコー電子工業株式会社製DMA-200）を用い、測定周波数1Hz、昇温速度2℃/分で測定した。なお、ガラス転移温度（ T_g ）は $\tan \delta$ ピーク温度（ $\tan \delta_{max}$ ）とした。

20

<引っ張り試験>

引っ張り試験は島津製作所株式会社製オートグラフAGS-Hを用いて、標点間サンプル長15mm、幅7mm、厚み約0.35mmとして、引っ張り速度2mm/分、試験温度25℃で測定し、引っ張り弾性率、破断伸び及び引っ張り強度を求めた。

25

<電気的性質>

誘電率及び誘電正接はジャパンイーエム社製誘電測定装置を用いて、2mm厚の成形板を周波数1MHz、25℃にて測定した。

(実施例 1)

ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン 850 (大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 190 g/e q) 100 g と、脂肪族ポリアミン エピクロン B-053 (大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 77 g/e q) 32.4 g (エポキシ当量比 80%) と、80 g のテトラヒドロフラン (和光純薬工業株式会社製、試薬特級) とを混合し 30℃ にて 8 時間攪拌した。

次いで、ホウ酸エチルエステル (米国、ゲレスト社製) 29.2 g (Y 値が 5 質量%) をエポキシ樹脂溶液に滴下し、10 分間攪拌して均質透明な溶液を得た。続いて 24℃、空気中 (湿度 50%) にて該溶液を清浄なアルミ箔上にキャストし、12 時間、溶媒キャストを行い、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。引き続き、150℃ で 2 時間、更に 180℃ で 2 時間の熱処理を行い、該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は 91.1% (100 μ m 厚み換算) であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。硬化物の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡 (25 万倍) で観察したところ、全体均一で酸化ホウ素などのホウ素化合物の凝集は観測されなかった。硬化物を酸化雰囲気中、1000℃ にて 5 時間焼成した所、質量残は 4.2 質量% であった。

厚み 260 μ m の硬化物を用いて動的粘弾性測定 (周波数 1 Hz) を行った。得られた貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ と温度との関係を図 1 に示す。図 1 の縦軸は貯蔵弾性率 (E') を横軸は温度 (℃) である。なお、図 1 にはホウ酸エチルエステルを含まない以外は同じエポキシ樹脂組成の硬化物である比較例 1 の結果も併せて示す。比較例 1 では、 $\tan \delta$ のピーク温度 (T_g) が 92℃ であるのに対し、実施例 1 の B_2O_3 換算 5 質量% を含む硬化物では 280℃ であった。ホウ素化合物との複合化によりエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上していることがわかる。

また、硬化物の引っ張り試験を行った結果、強度 71.4 MPa、弾性率 1.82 GPa、破断伸び 6.78% であり、ホウ酸エステルを用いないエポキシ樹脂

脂硬化物（比較例 1）の結果と比較して高い力学物性を示した。

（実施例 2 と 3、及び比較例 1 ～ 3）

表 1 に示すように、実施例 2 と 3 は、ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロ
ン 850 と、脂肪族ポリアミン エピクロン B-053 を用い、ポリアミンとホ
ウ酸エチルエステルの量を変えた以外は実施例 1 と同様の条件で硬化性エポキシ
樹脂組成物及びその硬化物を作成した。また、比較例 1 ～ 3 はホウ酸エチルエ
ステルを含まない以外は実施例 1 ～ 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬
化物を作成した。ホウ酸エチルエステルを含まない比較例 1 ～ 3 のエポキシ樹脂
硬化物の T_g に比べ、実施例 1 ～ 3 で得られたエポキシ樹脂硬化物の T_g が極め
て高いことが明らかである。

また、実施例 2 で製造したエポキシ樹脂硬化物の 30 ～ 230℃での熱膨張係
数は $6.9 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ であった。一方、比較例 1 で製造したエポキシ樹脂硬
化物の 30 ～ 80℃の熱膨張係数は $11.1 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 、80 ～ 230℃の
熱膨張係数は $20.4 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ であった。実施例 2 のエポキシ樹脂硬化物
は比較例 1 と比較して広い温度範囲において低い熱膨張を示した。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3
組成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	100g 190g/eq	同左	同左
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	32.4g 77g/eq (80%)	20g (50%)	12.2g (30%)
	有機溶剤	THF 80g	THF140g	MEK 80g 水9.7g
加熱攪拌条件(1)		30°C, 8h	30°C, 14h	30°C, 8h
ホウ酸エチルエステル (B ₂ O ₃ 換算比)		29.2g (5%)	56g (10%)	52.2g (7%)
加熱攪拌条件(2)		25°C, 10min	同左	同左
硬化物	Tg (°C)	280	277	249

表 2

		比較例1	比較例2	比較例3
組成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	100g 190g/eq	同左	同左
	ポリアミン (エポキシ基当量比)	32.4g (80%)	20g (50%)	12.2g (30%)
	ホウ酸エチルエステル	無し(0%)		
	有機溶剤	THF 80g	THF140g	MEK 80g 水 9.7g
加熱攪拌条件(1)		30°C, 8h	30°C, 14h	30°C, 8h
加熱攪拌条件(2)		25°C, 10min	同左	同左
硬化物	Tg (°C)	92	86	47

- 5 表 3 に実施例 1 ～ 3 及びホウ酸エチルエステルを含まない比較例 1 ～ 3 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率および破断伸びを示す。実施例 1 ～ 3 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度と弾性

率は、いずれも比較例 1 ～ 3 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度と弾性率よりも優れていた。また、実施例 1 ～ 3 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率は、ホウ酸エチルエステルを含まない比較例 1 ～ 3 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率とほぼ同等である。

5

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
光透過率 (%)	91	92	88	90	91	91
強度 (Mpa)	71.4	68.5	67.4	50.9	48.0	36.2
弾性率 (GPa)	1.82	2.54	2.62	1.19	1.06	0.82
破断伸び (%)	6.78	3.07	2.85	6.57	7.83	5.31

(実施例 4 と 5)

10 実施例 4 と 5 は、実施例 1 と同様のビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン 850 と脂肪族ポリアミン エピクロン B-053 を用い、表 4 に示すようにポリアミンとホウ酸エチルエステルの量を変えた以外は実施例 1 と同様の条件で硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。

表 4

		実施例4	実施例5
組 成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	100g 190g/eq	同左
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	20g (50%)	20g (50%)
	有機溶剤	THF 100g	THF 100g
	加熱攪拌条件(1)	30℃, 8h	30℃, 8h
リン酸エチルエステル (B ₂ O ₃ 換算比)		15.5g (3%)	10.3g (2%)
加熱攪拌条件(2)		25℃, 10min	25℃, 10min
硬 化 物	T _g (°C)	196	138

(実施例 6 ～ 9)

- ビスフェノール型エポキシ樹脂（エピクロン 850）、脂肪族ポリアミン（エ
- 5 ピクロン B-053）及びホウ酸（米国、ゲレスト社製）を用い、表 5 に示す条
件で実施例 1 とほぼ同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調
製した。キャスト前の溶液は均一透明溶液であった。得られた硬化物は透明で、
クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、ホウ酸を含まない以外
は同じ組成の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物と比較して、より高い T_g と優
10 れた力学物性を示した。硬化性エポキシ樹脂組成物と硬化物の評価結果を表 5
に示す。

表 5

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
組成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	100g 190g/eq	同左	同左	同左
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	12.2g 77g/eq (30%)	20g (50%)	20g (50%)	20g (50%)
	有機溶剤	THF 100g	THF 100g	THF 100g MeOH 50g	MEK 100g MeOH 60g
加熱攪拌条件(1)		30℃, 8h	30℃, 8h	30℃, 8h	80℃, 1h
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		19.8g (9%)	16.1g (7%)	9.0g (4%)	54g (22%)
加熱攪拌条件(2)		30℃, 2h	25℃, 2h	25℃, 10min	35℃, 4h
硬化物	Tg (℃)	261	267	235	270

(実施例 10 と 11、及び比較例 4 と 5)

- 実施例 10 と比較例 4 ではジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（エピクロン
 5 HP-7200H-80M、登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、エポ
 キシ基当量 276 g/eq、固形分 80.4%）、実施例 11 と比較例 5 ではク
 レゾールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロン N-673-70M、登録商
 標、大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ基当量 214 g/eq、固形分
 70.5%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして硬化性エポキシ樹脂組成物及
 10 びその硬化物を調製した。ホウ酸を含まない以外は実施例 10 と 11 と同一の組
 成の硬化性エポキシ樹脂組成物である比較例 4 と 5 の硬化物の結果を併せて表 6
 に示す。また表 7 に実施例 6～8、実施例 10 と 11 で得た硬化性エポキシ樹脂
 組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率および破断伸びを示す。

表 6

		実施例10	比較例4	実施例11	比較例5
組成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	100g 276g/eq	同左	100g 214g/eq	同左
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	13.95g (50%)	同左	18g (50%)	同左
	有機溶剤	MEK 100g	同左	MEK 100g MeOH 22.5g	同左
加熱攪拌条件(1)		40℃, 14.5h	同左	同左	同左
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		10.7g (5%)	なし	23.3g (10%)	なし
加熱攪拌条件(2)		25℃, 4h	同左	同左	同左
硬化物	Tg (℃)	270.1	100.3	>300	117.2

表 7

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例10	実施例11
光透過率(%)	86	88	93	89	90
強度(Mpa)	65.9	76.9	60.2	60.5	54.8
弾性率(GPa)	2.34	2.52	1.84	2.34	2.97
破断伸び(%)	3.41	4.13	4.67	2.62	2.02

- 5 実施例1～11で製造した硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、クラックや
しわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。また、比較例1～5で得たエ
ポキシ樹脂組成物の硬化物もいずれも透明で、クラック、しわ、気泡等のない良
好な形態を有していた。透過型電子顕微鏡にて50万倍で観察した結果、実施例
1～11で製造されたエポキシ樹脂組成物の硬化物はホウ素化合物由来の微粒子
10 は全く観測されなかった。

実施例1で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物を酸化雰囲気中、10℃/分で昇
温し1000℃にて1時間焼成して焼成物を得た。該焼成物の質量と該焼成物を
赤外線吸収スペクトルで分析してB₂O₃の濃度を測定した結果、該硬化物中に
含まれるホウ素の含有率はB₂O₃換算質量で4.8質量%であった。また、実

施例 5 で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物について実施例 1 と同様に焼成及び測定を行った結果、該硬化物中に含まれるホウ素の含有率は B_2O_3 換算質量で 1.9 質量%であった。

5 (比較例 6)

ビスフェノール型エポキシ樹脂「エピクロン 850」100 g と、脂肪族ポリ
アミン（エピクロン B-053）20 g とを、MEK（メチルエチルケトン、和
光純薬工業株式会社製、試薬特級）100 g に 25℃ で混合し、直ちにホウ酸 1
6.1 g を加え、25℃ で 10 分間攪拌した以外は、実施例 7 と同様にして硬化
10 性エポキシ樹脂組成物を調製した。調製したエポキシ樹脂組成物を直ぐ硬化さ
せて得た硬化物のガラス転移温度は 82℃ であった。また、硬化物の表面や断面を
光学顕微鏡（175 倍）及び走査型電子顕微鏡（1000 倍）で観察したところ、
数 μm ～ 十数 μm のホウ素化合物の凝集が観察された。

15 (実施例 12)

ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン 850（大日本インキ化学工業株式
会社製、エポキシ当量 190 g / eq）40 g と、脂肪族ポリアミン エピクロ
ン B-053（大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 77 g / eq）
8.2 g（エポキシ当量比 = 50%）と、36 g のメチルエチルケトンとを混合
20 した溶液を調製し、30℃ で 12 時間攪拌した。

続いて溶液を攪拌しながら、ホウ酸 6.44 g（Y 値が 7 質量%）を徐々に添加
し 4 時間攪拌した。続いて、メタノール 3 g を滴下して、30 分間攪拌して均一
透明溶液を得た。得られた均一透明溶液をトレーに流延し、30℃、大気中にて
15 時間溶媒キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて 50℃ で 3 時間、更
25 に 80℃ で 3 時間処理した後、試料を 180 μm 以下の大きさに粉碎した。次い
で粉末を 60℃ で 2 時間真空乾燥して粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得
た。なお、上記条件は $X = 50$ 、 $Y = 7$ であり、式 1 と式 2 では、

$$(X/2 + Y) = 32、かつ (X/20 + Y) = 9.5 \text{ である。}$$

この粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を酸化雰囲気中、1000℃ まで昇温

- し、1000℃にて5時間焼成した所、灰色がかった黒色の焼成物が得られ、その焼成物の質量は該粉末の6.51質量%であった。次に、得られた粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を150℃で熱プレスすることによりフィルム状または板状のエポキシ樹脂組成物の硬化物を調製した。プレスサンプルを引き続き150℃で2時間、180℃で2時間熱処理した。得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は92.6%（100μm厚み換算）であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く良好な表面形態を示し、この透明なエポキシ樹脂組成物の硬化物の超薄切片を作成し50万倍の透過型電子顕微鏡にて観察したが、微粒子は観測されなかった。
- 10 厚み193μmの硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物からなるフィルムを用いて、動的粘弾性測定（周波数=1Hz）を行った。ガラス転移温度は256.2℃であった。貯蔵弾性率（E'）とtanδと温度との関係を図2に示す。得られた硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り試験を行った結果、強度は80.2MPa、弾性率は2.23GPa、破断伸びは5.04%であった。誘電率測定では3.2、誘電正接0.022が得られた。次に、ホウ酸を含まない以外は実施例12と同じ組成の硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて実施例12と同様に調製した比較例7と、表に記載した組成の違い以外は実施例12と同様に調製した粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物である実施例13と17を表8に示す。
- 20 なお、実施例17ではエポキシ樹脂として、「エピクロン1121N-80M」（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社性、エポキシ基当量493g/eq）125g（固形分100g）を用い、溶液を攪拌しながら、表8に示した量のホウ酸を徐々に添加、混合攪拌した。さらに、メタノール3gを滴下して、30分間攪拌して均一透明溶液を得た。また実施例12と同じビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850を用い、温度条件を変えた以外は実施例12と同様に調製した粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物の実施例14～16を同じく表9に示す。加熱温度が高いほど加熱攪拌処理時間は短くてよいことがわかる。
- 25

表 8

		実施例12	比較例 7	実施例13	実施例17
組成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	40g 190g/eq	同左	100g 同左	100g 493 g/eq
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	8.2g 77g/eq (50%)	同左	12.2g 同左 (30%)	7.8g 同左 (50%)
	有機溶剤	MEK 36g	同左	THF 130g MeOH 20g	MEK 90g MeOH 30g
加熱攪拌条件(1)		30°C, 12h	同左	30°C, 30h	30°C, 12h
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		6.44g (7%)	なし	22.2g (10%)	14.4g (7%)
加熱攪拌条件(2)		MeOH 3g 30°C, 15h	同左	同左	同左
(X/2+Y) 値		32	50	25	32
(X/20+Y) 値		9.5	0	11.5	9.5
硬化物	Tg (°C)	256.2	87	233.2	193.8

表 9

		実施例14	実施例15	実施例16
組成	エポキシ樹脂	100g	同左	同左
	エポキシ基当量	190g/eq		
	ポリアミン	20g	同左	同左
	活性水素当量 (エポキシ基当量比)	77g/eq (50%)		
有機溶剤		MEK 100g	同左	同左
加熱攪拌条件(1)		40℃, 14.5h	60℃, 3h	80℃, 1h
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		16.1g (7%)	同左	同左
加熱攪拌条件(2)		25℃, 4h	同左	同左
(X/2+Y) 値		32	同左	同左
(X/20+Y) 値		9.5	同左	同左
硬化物	Tg (℃)	260.5	259.1	256.4

表 10 に実施例 12 と 14 で得た硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率及び破断伸びを示す。

5

表 10

	実施例12	実施例14
光透過率(%)	92.6	93
強度(Mpa)	80.2	78.5
弾性率(Gpa)	2.23	2.49
破断伸び(%)	5.04	4.23

(実施例 18)

エポキシ樹脂 (エピクロン 850) 40 g と脂肪族ポリアミン (エピクロン B
 10 -053) 8.2 g と、THF 32 g とを混合し、30℃、14時間攪拌した。
 続いて、ホウ酸エチルエステル(ゲレスト社製) 15.2 g (Y値が7%) をエポ
 キシ樹脂溶液に攪拌しながら添加した。続いて、エポキシ樹脂溶液に THF 8 g

と水 5.6 g からなる水溶液を滴下し、均一溶液になるまで攪拌した。

- 得られた均一透明溶液をトレーに流延し、大気中、30℃で15時間、溶剤キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃で各1時間処理した後、得られた試料を180 μ m以下の大きさに粉砕し、引き続き真空下80℃で2時間乾燥し、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。なお、X、Y値は実施例1と同じである。

この粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を酸化雰囲気中、1000℃まで昇温し、1000℃で5時間焼成した所、灰色がかった黒色の焼成物を得られ、その焼成物の質量は該粉末の6.24質量%であった。

- 次に、得られた粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を165℃で熱プレスしてフィルム状または板状のエポキシ樹脂硬化物を調製した。このプレスサンプルを引き続き150℃にて2時間、さらに180℃にて2時間熱処理して得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は93.9% (100 μ m厚み換算) であった。また、クラックやしわ、気泡などもなく良好な形態を示した。耐熱性にも優れ、動的粘弾性の測定によるガラス転移温度は249.3℃であった。

- 引っ張り試験を行った結果、強度は69.5 MPa、弾性率は1.74 GPa、破断伸びは5.06%であった。更にこの粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を3ヶ月常温で保持し、加熱成形及び硬化物の物性測定を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られ、保存安定性に優れていることが確認された。

表 1 1

		実施例18	実施例19	実施例20
組 成	エポキシ樹脂 エポキシ基当量	40g 190g/eq	100g 同左	150g 同左
	ポリアミン 活性水素当量 (エポキシ基当量比)	8.2g 77g/eq (50%)	12.2g 同左 (30%)	42.6g 同左 (70%)
	有機溶剤	THF 32g	THF 50g	THF 130g MeOH 45g
加熱攪拌条件(1)		30°C, 14h	30°C, 30h	30°C, 30h
ホウ素化合物 (B ₂ O ₃ 換算比)		ホウ酸エチルエステル 15.2g (7%)	ホウ酸エチルエステル 52.3g (10%)	ホウ酸 18g (5%)
加熱攪拌条件(2)		30°C, 15h	同左	30°C, 15h
(X/2+Y) 値		32	25	40
(X/20+Y) 値		9.5	11.5	8.5
硬 化 物	Tg (°C)	249.3	229.3	212.8

(実施例 19 と 20)

- 表 1 1 に示した条件で行った以外は実施例 18 と同様にして混合液を調製し、
- 5 得られた均一透明溶液をトレーに流延し、大気中 30°C で 15 時間、溶媒キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて 50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C で各 1 時間処理した後、得られた試料を 180 μm 以下の大きさに粉砕した。次いで粉末を 80°C で 2 時間真空乾燥して粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。次に、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を 165°C で熱プレスすることによりフィルム状または板状のエポキシ樹脂硬化物を調製した。プ
- 10 レスサンプルを引き続き 150°C で 2 時間、180°C で 2 時間熱処理した。

表 1 2 に実施例 18 で得た硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率及び破断伸びを示す。

表 1 2

	実施例18
光透過率(%)	94
強度(Mpa)	69.5
弾性率(Gpa)	1.74
破断伸び(%)	5.06

実施例 1 2 ～ 2 0 で製造した硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物はクラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示し、透過型電子顕微鏡にて 5 0 万倍
 5 で観察した結果、微粒子は観測されなかった。一方、比較例 6 で得た粉末状のエポキシ樹脂組成物を 1 5 0℃、1 6 5℃又は 1 8 0℃で熱プレスしたが、いずれの場合も十分に溶解せず、外観良好なフィルム状の硬化物は得られなかった。また、引っ張り試験では、直ぐにサンプルが破損し物性値は測定できなかった。このようにホウ酸またはホウ酸エステルのいずれをも含まないエポキシ樹脂組成物
 10 粉末は加熱成形性に劣り、良好な表面平滑性やボイドレスの成形フィルムを得ることはできなかった。

(実施例 2 1)

実施例 1 2 で得た粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を常温 (2 6℃) にて 6
 15 ヶ月間保持したあと、熱プレス成形および熱処理を実施例 1 2 と同様にして行った。熱プレス時の加熱溶解性は実施例 1 2 の場合と同様であり、得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は 9 2 . 0 % (1 0 0 μ m 厚み換算) であった。また、クラック、しわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。ガラス転移温度は 2 5 7 . 1℃であり、引っ張り強度は 8 1 . 3 M P a、弾性率は
 20 2 . 3 4 G P a、破断伸びは 5 . 0 % であり、実施例 1 2 とほぼ同じ結果が得られ、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は優れた保存安定性を有することが確認された。

また同様に実施例 1 3 ～ 2 0 で得た粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を常温 (2 6℃) にて 1 2 ヶ月保存した後、加熱成形及び硬化物の物性測定を行ったところ、これらの粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物も実施例 1 2 の粉末状の硬化
 25

性エポキシ樹脂組成物と同様に優れた物性を維持し、保存安定性に優れていることがわかった。

(実施例 2 2)

- 5 THF 100 g の代わりに、メチルエチルケトン 50 g とメタノール 15 g を用いること以外は実施例 7 と同様にして、均一透明な硬化性エポキシ樹脂組成物の溶液を調製した。該溶液を、室温にて 0.2 mm のアプリケーターを用いて銅箔 (32 ミクロン厚み) に塗装し、次いで真空乾燥機中で室温および 60℃ で計 6 時間乾燥して、硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設けた銅箔を得
- 10 た。未硬化塗膜層の厚みは約 50 μm であった。該塗装銅箔をガラスクロス樹脂成形板と重ねて、150℃、100 MPa の条件で熱プレスすることより、銅貼積層板を作製した。得られた銅貼積層板を 100℃ 水蒸気中で 2 時間処理した後、260℃ の半田浴に 30 秒浸漬する耐湿耐半田試験を行った。その結果、膨れ、気泡、クラックなどの発生のない良好な耐湿耐半田性を示した。また 90 度
- 15 剥離試験においても高い接着性を示し銅貼積層板として良好であった。

(実施例 2 3)

- 低臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピクロン 1121N-80M : 大日本インキ化学工業株式会社製 : エポキシ当量 493 g / eq) を 22.5 g (樹脂固形分で 18 g) と、脂肪族ポリアミン (エピクロン B-053 : 大日本インキ化学工業株式会社製) を 2.25 g (エポキシ当量比 = 80%) と、メチルエチルケトン 8.1 g とを混合し、30℃ で 15 時間攪拌した。次いで、メタノール 3.6 g とホウ酸 3.22 g (Y 値が 5 質量%) とを添加し、更に 30℃ で 2 時間攪拌して、均一透明な硬化性エポキシ樹脂組成物の溶液を得た。該溶液を用
- 20 いて実施例 2 2 と同様にして銅貼積層板を作製し、耐湿耐半田試験と 90 度剥離試験を行った結果、該銅貼積層板は実施例 2 2 と同様な優れた耐湿耐半田性と接着性を示した。
- 25

産業上の利用可能性

本発明の（Ａ）エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と（Ｂ）ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも１種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて 50℃～200℃高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。

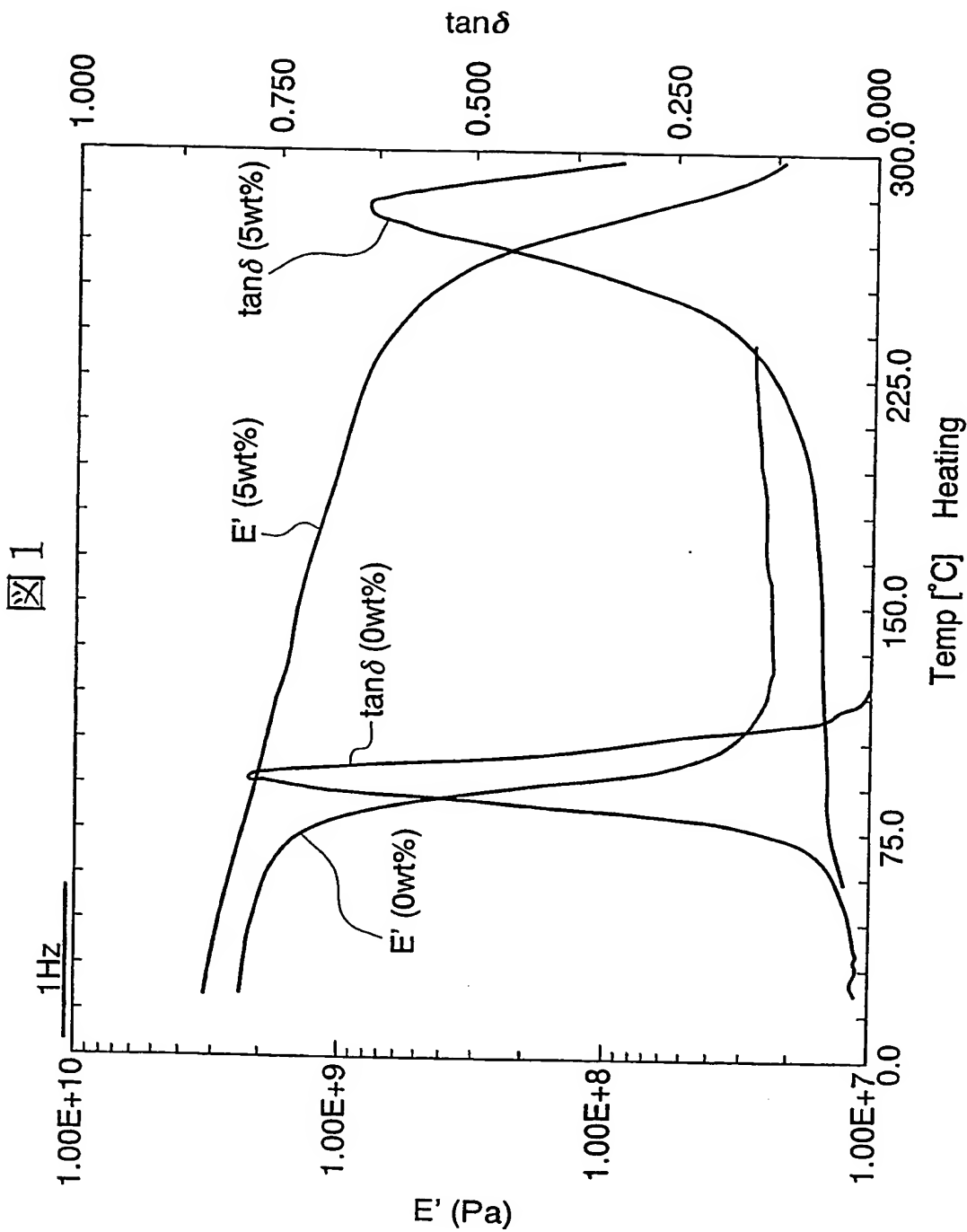
また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は高いガラス転移温度と共に優れた力学物性を持つエポキシ樹脂硬化物を与える。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて、50℃～200℃高いガラス転移温度を有し、かつ引っ張り強度が 10MPa～20MPa 大きく、また引っ張り弾性率が 300MPa～1000MPa 大きいエポキシ樹脂硬化物を与える。

また、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度と優れた力学物性を持つ硬化物を与える特性に加えて、保存安定性と流通移送性に優れる。即ち、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、26℃で 12ヶ月間保存した後も良好な加熱加工性を有し長期保存と流通移送に好適である。

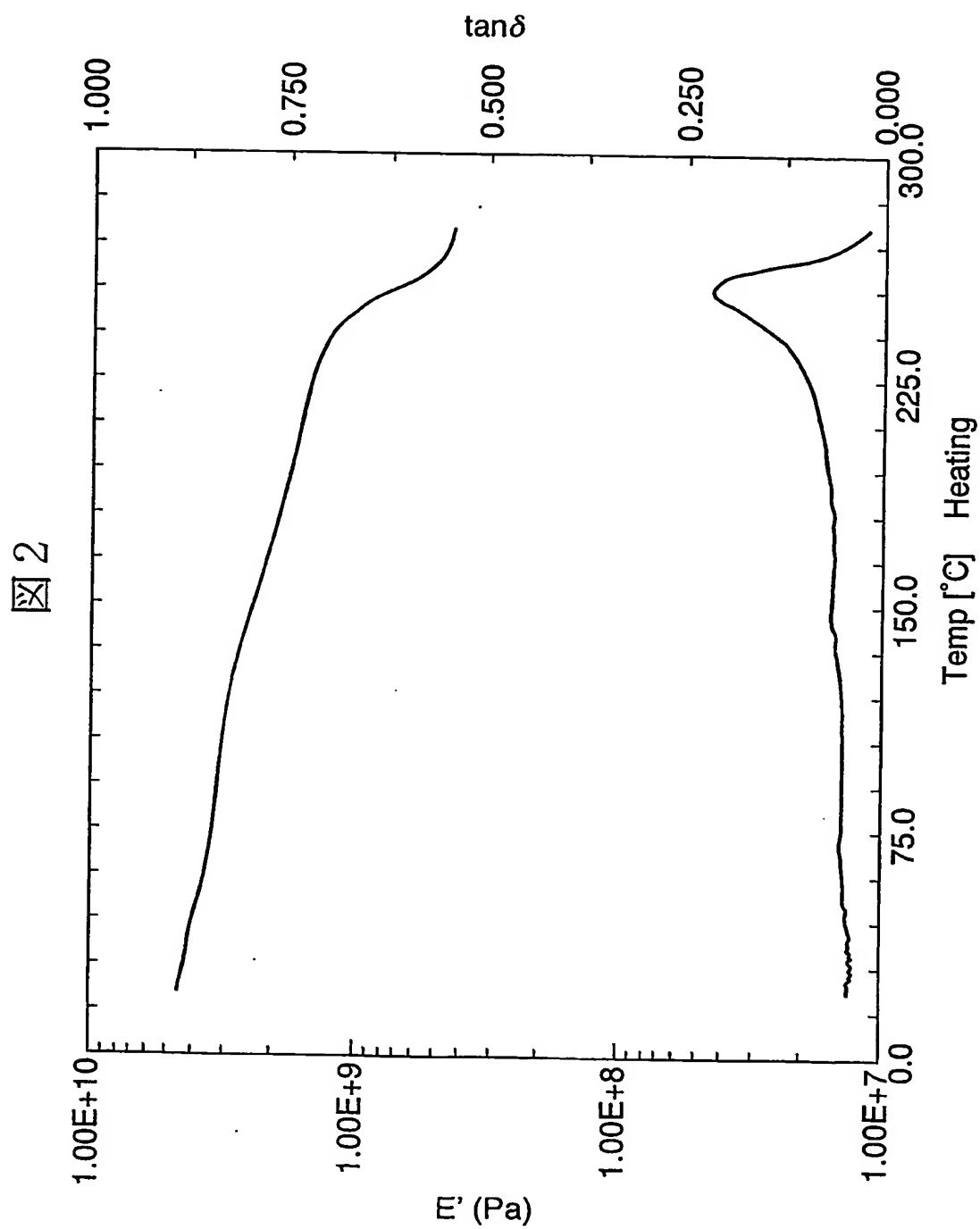
請求の範囲

1. (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を含有する
5 ことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。
2. 前記アミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルの B_2O_3 に換算した合計質量に対するホウ素の含有率が B_2O_3 換算値で2～30質量%である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。
10
3. 前記(A)アミン変性エポキシ樹脂と前記(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が(C)有機溶剤に均一に溶解した溶液状である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。
- 15 4. 前記(A)アミン変性エポキシ樹脂中に前記(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が均一に相溶又は微分散した粉末状である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。
- 20 5. (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が(C)有機溶剤に均一に溶解した溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することを特徴とする粉末状の硬化性エポキシ樹脂の製造方法。
- 25 6. (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種とを含有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより硬化させることを特徴とする成形された硬化物の製造方法。

7. 耐熱性基材シートの表面上に、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設
- 5 け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記 (A) アミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも 1 種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることを特徴とする耐熱性積層シートの製造方法。



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L63/00, C08K3/38, C08K5/55, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L63/00-10, C08K3/38, C08K5/55, B32B27/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2002-338787 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0026] to [0027], [0045] to [0047]; examples 1 to 8 (Family: none)	1-4 5-7
A	JP 6-73156 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 15 March, 1994 (15.03.94), Claims (Family: none)	1-7
A	GB 2255560 A (Pilkington Plc), 11 November, 1992 (11.11.92), Claims & JP 5-59261 A Claims & US 5397645 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2003 (28.01.03)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2003 (12.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/00, C08K3/38, C08K5/55, B32B27/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/00-10, C08K3/38, C08K5/55, B32B27/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PA	JP 2002-338787 A(財団法人川村理化学研究所)2002.11.27, 特許請求の範囲, [0026]~[0027]段落, [0045]~[0047]段落, 実施例1~8 (ファミリーなし)	1-4 5-7
A	JP 6-73156 A(四国化成工業株式会社)1994.03.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	GB 2255560 A(Pilkington Plc)1992.11.11, クレーム & JP 5-59261 A, 特許請求の範囲 & US 5397645 A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.01.03

国際調査報告の発送日

12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455